BEITRAG

ZU DEN

ISOMERIEEN DER ZIMMTSÄUREREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION,

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

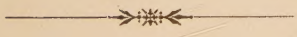
UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

JACQUES MENDELSOHN.



LEIPZIG.
GUSTAV FOCK.
1891.

REFERENT:

PROF. DR. MICHAELIS.

Herrn Geheimrat

PROFESSOR Dr. WISLICENUS

spreche ich für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung meinen Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0155

Zur Verbreitung der Ansicht, dass sich nicht alle isomeren Verbindungen mehr durch verschiedene Strukturformeln ausdrücken liessen, verhalf u. a. auch die Darstellung einer dritten und einer wahrscheinlichen vierten Monobromzimmtsäure durch Arthur Michael[1]). Denn, wenn schon kurz vor Veröffentlichung der van t'Hoff und le Bel'schen Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, Wislicenus[2]) eine verschiedene räumliche Lagerung der Atome in den Molekülen der isomeren Verbindungen als einzige zulässige Erklärung der letzteren hinstellte, so klammerte man sich immer noch an die Hoffnung, Strukturverschiedenheiten nachweisen zu können. Es bedurfte erst eines gehäuften Materials an isomeren Substanzen, an denen alle andern Erklärungen scheiterten, um der Verbreitung der Wislicenusschen Theorie den Boden vorzubereiten. Hat nun Wislicenus in seiner bekannten, unten citierten Abhandlung[3]) vollkommene Klarheit in die Isomerieverhältnisse der Fumar- und Maleïnsäure, der Kroton- und Isokrotonsäure und ihrer Additions- und Substitutionsprodukte und anderer Verbindungen mehr gebracht, so mangelte es ihm natürlich an Zeit, schon damals überallhin volles Licht zu verbreiten. Manche von anderer Seite vorgebrachten Einwände harren noch ihrer Erklärung, manche Annahmen sind bei weniger untersuchten Körpern gemacht, die einer Abänderung bedürfen, wenn sie die bestehenden Thatsachen in Einklang mit der Theorie bringen und sie so als Stütze derselben erscheinen lassen sollen.

Es soll daher im Folgenden der Versuch gemacht werden, in die Konstitution der oben erwähnten Zimmtsäure-

---

[1]) Ber. XIX, 1378.

[2]) Lieb. Annol. 167, 343.

[3]) Ueb. räuml. Anordnung d. Atome in organ. Molekülen.

derivate, die bis jetzt wahrscheinlich wegen des schwer darzustellenden Materials einer näheren Untersuchung harrten, einige Aufklärung zu bringen, und somit im Verein mit den andererseits ausgeführten Untersuchungen über die länger bekannten Monobromzimmtsäuren[1]) und über die Chlorzimmtsäuren[2]) einen Beitrag zu den Isomerieen der Zimmtsäurereihe zu liefern. —

Was zunächst die Litteratur der Bromzimmtsäuren anlangt, so hatte Stockmeyer[3]) 1883 (ausser den schon von Glaser[4]) dargestellten Monobromzimmtsäuren von den Schmelzpunkten 130° und 120°) durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure eine dritte Bromzimmtsäure erhalten, deren Schmelzpunkt (aus Benzol krystallisiert) er als 153,5° angab, nachdem er durch Krystallisation aus Wasser verschiedene Fraktionen von den Schmelzpunkten 150°—110° gefunden hatte. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Eisessiglösung dieser Säure erhielt er eine vierte Bromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 159°—160°. Darauf stellte Michael 1886[4]) durch Addition von Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure eine Bromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 158,5° dar. Stockmeyer hatte seine bei 153,5° schmelzende Säure als polymere β-, die bei 159°—160° schmelzende als polymere α-β-Bromzimmtsäure bezeichnet. Als nun Erlenmeyer[5]) Michael's Säure für identisch mit der Stockmeyerschen α-β-Bromzimmtsäure erklärte, wies letzterer 1887[6]) durch die Dampfdichtebestimmung des Aethyläthers seiner Säure nach, dass dieselbe keine polymere Säure sei. Gleichzeitig annoncierte er eine neue Bromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 133°—134°, die er aus der Mutterlauge der ersteren Säure erhalten hatte, und machte somit wahrscheinlich, dass

---

[1]) Forell, Dissertation.
[2]) Mulliken, Dissertation 1890.
[3]) Dissertation.
[4]) Ann. 143, 330.
[5]) Ber. XIX, 1378.
[6]) Ber. XIX, 1336.
[7]) Ber. XX, 550.

Stockmeyers poly-β-Bromzimmtsäure stets ein Gemenge der beiden Michaelschen Säuren war. Er vermutete ferner auch schon ganz richtig in seiner bei 158,5° schmelzenden Säure die wirkliche β-Bromzimmtsäure und zwar aus folgenden Gründen: Erstens hatte schon Glaser gezeigt, dass die früher als β-Bromzimmtsäure aufgefasste Säure beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in die α-Säure übergeht, was auf eine Strukturisomerie beider Säuren schliessen lässt; und zweitens war Michael bekannt, dass durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an ungesättigte Säuren gewöhnlich β-Säuren erhalten werden. Daher versuchte er auch die β-Stellung der Broms zu beweisen, indem er den Bromzimmtsäureaethylester mit Schwefelsäure behandelte, mit Kalilauge Bromwasserstoff abspaltete und so zu Benzoylessigäther gelangte. Er sagte sich aber selbst, dass diese Reaktion nach zwei Seiten hin ausgelegt werden könne, wie er durch folgende Gleichungen veranschaulichte, von denen

I) von der Annahme der β-Stellung,
II) von der Annahme der α-Stellung

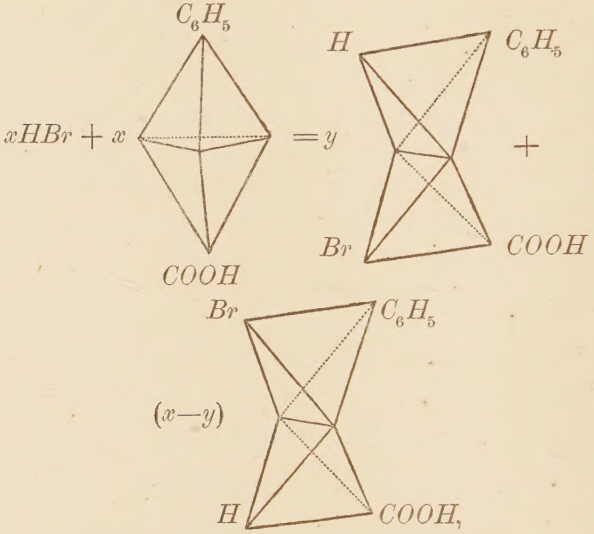
des Broms ausgeht:

$$\text{I)}\quad C_6H_5CBr = CHCOOC_2H_2 + H_2O$$
$$= C_6H_5C{<}^{OH}_{Br}CH_2COOC_2H_5$$
$$= C_6H_5COCH_2COOC_2H_5 + HBr$$
$$\text{II)}\quad C_6H_5CH = CBrCOOC_2H_5 + H_2O$$
$$= C_6H_5CHOH\,CBrHCOOC_2H_5$$
$$= C_6H_5COCH_2COOC_2H_5 + HBr.$$

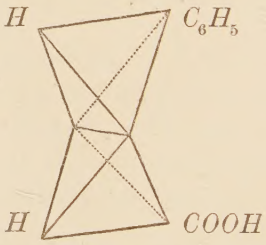
Trotzdem nun Michael die Struktur der Bromzimmtsäuren richtig vermutete, gelang es ihm doch in keiner Weise über die Isomerieverhältnisse Aufklärung zu geben. Er führte einen neuen Namen in die Chemie ein, den der 'Alloisomerie', und nannte die Glaserschen Säuren: α- und allo-α-Bromzimmtsäuren, seine eigenen: β- und allo-β-Bromzimmtsäuren, blieb aber jede Erklärung dieser 'Alloisomerie' schuldig.

Eine solche findet man in der Wislicenus'schen Theorie.

Betrachtet man zunächst dessen vorläufige Annahmen betreffs der Zimmtsäureisomerieen: so müssen, wenn eine dreiwertige Bindung durch Anlagerung zweier Atome in eine zweiwertige übergeht, die neu hinzutretenden Atome sich plansymmetrisch anlagern, falls keine andern Gründe dagegen vorhanden sind. Daher machte Wislicenus die Voraussetzung, dass durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Phenylpropriolsäure folgende Säuren entstehen könnten:

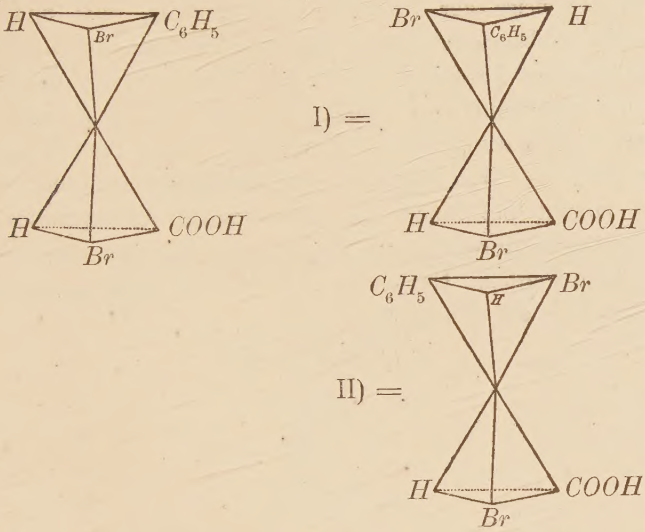


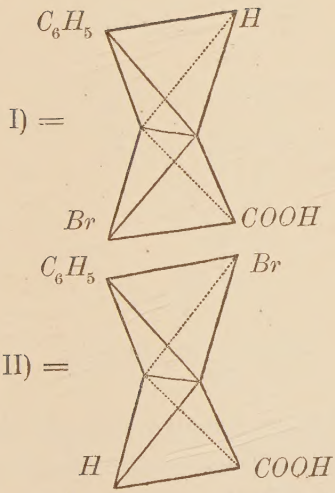
von denen die eine als α-, die andere als β-Bromzimmtsäure hätte bezeichnet werden müssen, vorausgesetzt, dass die Formel der Zimmtsäure wäre



Daraus folgten für die beiden aus Zimmtsäuredibromür durch Einwirkung von alkoholischem Kali dargestellten Bromzimmtsäuren die Bezeichnungen α- und β-Isobromzimmtsäure.

Ihre Entstehung wäre veranschaulicht durch folgende Gleichungen:

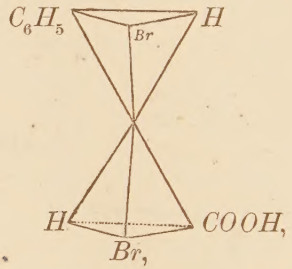




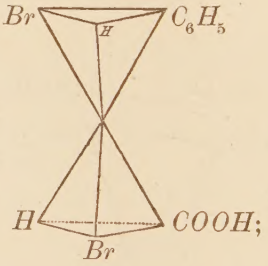
So einfach liegen aber die Verhältnisse in der Zimmtsäurereihe nicht. Denn Forell hat 1888[1]) die α-Stellung des Broms in den Glaserschen Bromzimmtsäuren nachgewiesen;

[1]) Dissertation.

daraus ergab sich die β-Stellung des Broms in den aus Phenylpropiolsäure dargestellten Säuren, die auch nach der Bildungsweise der letzteren vorauszusehen war; und 1890 stellte Liebermann[1]) seine Isozimmtsäure dar, der nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit die von Wislicenus für die Zimmtsäure angenommene Formel zukommt. Es muss daher eine andere Erklärung für die Entstehung dieser Säuren gegeben werden. — Was zunächst die α-Bromzimmtsäuren betrifft, so kommt bei ihnen die geometrische Konfiguration des Zimmtsäuredibromürs in Frage, aus dem die Säuren dargestellt werden. Geht man von der Zimmtsäure aus, so ergiebt sich ein Dibromür



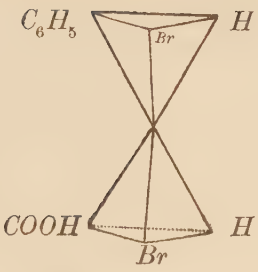
das durch Drehung übergehen würde in



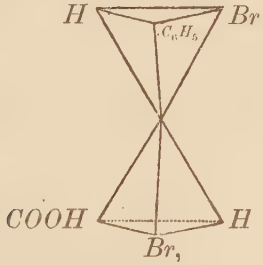
und nun wäre allerdings zu erwarten, dass sich aus letzterem durch Bromwasserstoffabspaltung ebensowohl β- als α-Säure bilden könnte. Dem widersprechen aber die Thatsachen. Nimmt man hingegen für das Dibromür das sich aus Isozimmtsäure ergebende an:

---

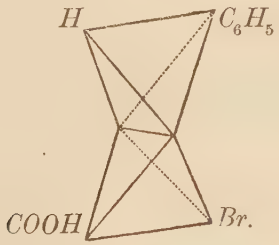
[1]) Ber XXIII, 510.



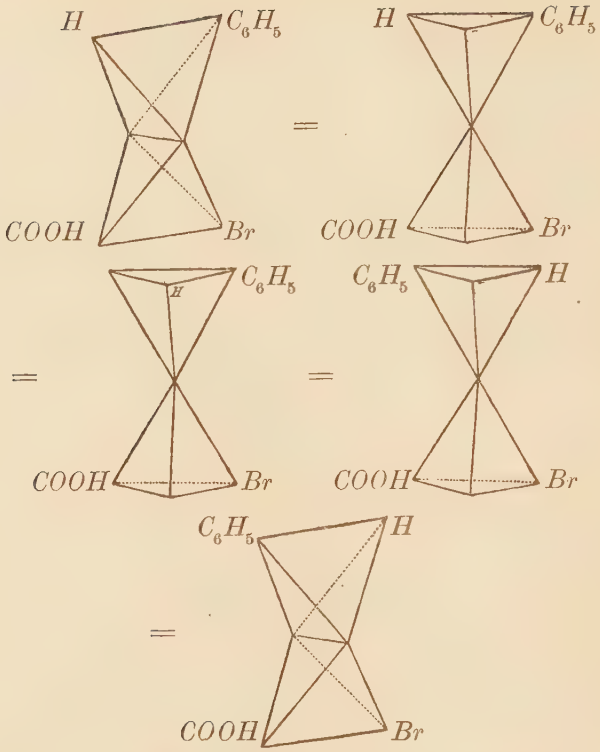
so wäre es erklärlich, dass dasselbe in seine begünstigste Konfiguration übergeht:



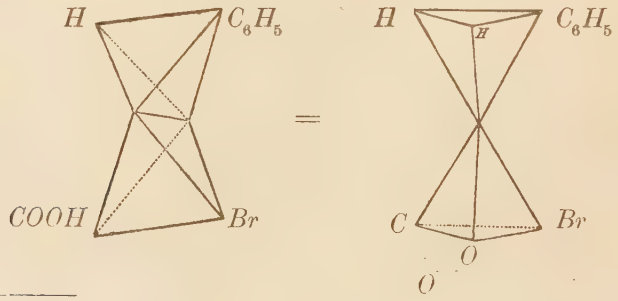
aus der sich durch Abspaltung von Bromwasserstoff nur α-Bromzimmtsäure bilden könnte:



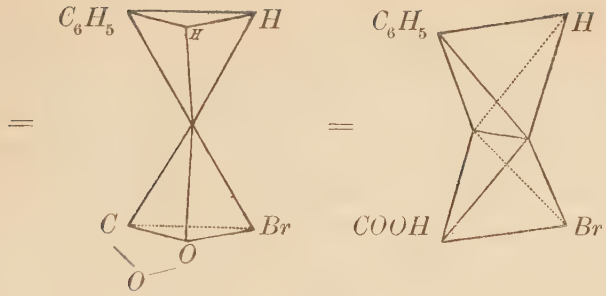
Dass sich neben dieser α-Bromzimmtsäure mit centrisymmetrischer Stellung des Broms zum Wasserstoff auch eine solche mit plansymmetrischer Stellung beider Atome zu einander bildet, wäre zu erklären durch Lockerung der doppelten Bindung, die vorübergehend in eine einwertige übergeht, Platzwechsel, Drehung und Zusammenschluss der Bindungen:



oder nach Liebermann[1]) durch Lösung der doppelten Bindung durch das Carboxyl, dessen Wasserstoffatom an das eine, dessen freigewordene Sauerstoffaffinität an das andere Kohlenstoffatom tritt, Drehung und Rückbildung der doppelten Bindung:

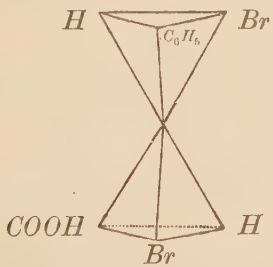


[1]) Ber. XXIII, 2513.



Jedenfalls wäre zu erwarten, dass sich die Säure mit centrisymmetrischer Stellung des Brom- und Wasserstoffatoms zu einander sowohl der Entstehungsweise nach in grösserem Masse bildet, als auch, weil sie als die stabilere Konfiguration anzusehen ist. Nun kommt diese Konfiguration nach Ostwalds Messungen der Leitfähigkeit der α-Bromzimmtsäuren[1]) der Säure vom Schmelzpunkt 120° zu. Und diese ist es auch, welche sich in weitaus überwiegender Menge bildet. —

Nach diesen Betrachtungen sind wir wohl vorläufig berechtigt anzunehmen, dass nur ein Zimmtsäuredibromür von der begünstigsten Konfiguration



existiert, dessen Bildung aus Zimmtsäure durch Platzwechsel zu erklären wäre.

Wenn sich andererseits die durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an Phenylpropiolsäure entstandenen Bromzimmtsäuren als β-Säuren erweisen, entgegen dem oben angeführten allgemeinen Satze der Wislicenus'schen Theorie, so

[1]) Zeitschr. für physikal. Chemie III, 278.

wäre dies eine Bestätigung der empirisch gefundenen Regel und wohl darauf zu begründen, dass das negative Bromatom in die entferntere Stellung zu der gleichfalls negativen Carboxylgruppe zu treten bestrebt ist. Die Voraussetzungen über die β-Stellung des Broms in beiden Säuren haben sich nun bewahrheitet, was im folgenden experimentellen Teil zugleich mit der geometrischen Lage des Bromatoms in den Säuren behandelt werden soll. —

Ausgehend von der Zimmtsäure, wurde nach der Methode von Perkin[1]) ihr Aethylester bromiert und der entstandene Phenyldibrompropionsäureester mit $3^1/_2$ Mol. alkoholischem Kali verseift. Die durch verdünnte Schwefelsäure ausgeschiedene Phenylpropriolsäure wurde durch häufiges Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Die erhaltenen Nadeln schmolzen bei 136°. Es wurde nun die Phenylpropriolsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Überschuss (u. zw. im Verhältnis von 1 gr zu 5 gr) übergossen, einige Stunden unter Eiskühlung, schliesslich einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde der überschüssige Bromwasserstoff vom Reaktionsprodukt abgesaugt und letzteres mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene rohe Gemenge beider Bromzimmtsäuren schmolz nicht konstant bei circa 90°. Es wurde nun versucht mittelst fraktionierter Krystallisation aus Alkohol die Säuren zu trennen. Auf diese Weise konnte leicht durch mehrmalige Krystallisation ein grosser Teil der Bromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 158° rein erhalten werden, der Rest ergab jedoch ein Gemisch, das meist zwischen 120° und 130° schmolz und durch Krystallisation nicht zu trennen war. Nur ein einziges Mal wurde auch die Säure vom Schmelzpunkt 134° in schön ausgebildeten, warzenförmig gruppierten Krystallen aber in sehr geringer Menge erhalten. Ausser der Unzuverlässigkeit dieser Trennungsmethode zeigte sich auch noch der Nachteil, dass sich beträchtliche Mengen der Säure bei der Krystallisation aus Alkohol veresterten. Auch andere Krystallisationsmittel, wie Äther, Ligroïn, Petroläther erwiesen sich als unzureichend. Es wurde daher die

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 45, 172.

Löslichkeit der Kaliumsalze beider Säuren in Alkohol untersucht, um etwa auf diesem Wege eine Trennung der letzteren zu ermöglichen. Zu diesem Zwecke wurden die konzentrierten alkoholischen Säurelösungen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge neutralisiert, der Alkohol verdunstet, darauf die Kaliumsalze getrocknet und mit einer zur Lösung je unzureichenden Menge Alkohol behandelt. Der gelöste Teil wurde abfiltriert, das Filtrat gewogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand wieder gewogen. Es ergab sich bei dem Kaliumsalz der bei 158° schmelzenden Säure: löslich 0,2379 Teile Salz in 0,3748 Teilen Alkohol, oder: 1 Teil in 1,57 Teilen, bei dem Salz der andern Säure: löslich: 0,0202 Teile Salz in 1,6002 Teilen Alkohol, oder 1 Teil in 79,2 Teilen, das Kaliumsalz der in Alkohol schwerer löslichen Säure ergab sich also als über 50mal leichter in Alkohol löslich, als das der leichter löslichen Säure. — Durch eine vier- bis fünfmalige Behandlung der Säuren mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge bis zur Neutralisation, Trennung des ausgeschiedenen Salzes vom gelösten und Fällen der Säuren aus den Salzen konnten nun die letzteren bis auf unbedeutende Rückstände gut getrennt werden. Man erhielt 75% der höher, 25% der niedriger schmelzenden Säure. — Brombestimmungen nach Carius ergaben folgende Resultate:

bei Säure vom Schmp. 158° berechnet *Br* 35,24%

a) 0,2083 gr Substanz lieferten 0,1735 *AgBr*
gefunden *Br* 35,42%

b) 0,2058 gr Substanz lieferten 0,1715 *AgBr*
gefunden *Br* 35,45%

bei Säure vom Schmp. 134°

a) 0,1998 gr Substanz lieferten 0,1663 gr *AgBr*
gefunden *Br* 35,41%

b) 0,1886 gr Substanz lieferten 0,1555 gr *AgBr*
gefunden *Br* 35,08%.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen sind:

für Säure vom Schmp. 158°:

0,2715 gr Substanz gaben: 0,4703 gr CO_2
0,0791 gr H_2O

berechnet: gefunden C 47,24%
C 47,57%, H 3,08% H 3,23%

für Säure vom Schmp. 134°:

0,322 gr Substanz gaben 0,5626 CO_2
0,088 H_2O
gefunden C 47,65%
H 3,03%

Die Krystalle beider Säuren stimmen nach einer von Herrn Dr. Fock gütigst gemachten Mitteilung überein mit denen der von Haushofer[1]) untersuchten Stockmeyerschen Poly-β-Bromzimmtsäure. Sie zeigen bei beiden Säuren denselben Habitus und die gleichen Flächen, auch die gleichen optischen Eigenschaften. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene und durch die Basis tritt bei beiden eine optische Axe 50° gegen die zugehörige Normale geneigt im spitzen Winkel aus.

Schon die Krystallform zeigt daher eine Strukturidentität beider Körper. — Die Säuren greifen die Haut an und haben einen schwach erdbeerartigen Geruch. Sie sind in Petroläther schwer, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. 1 Teil Säure vom Schmp. 158° ist in 6411 Teilen kalten Wassers, 1 Teil Säure vom Schmp. 134° in 5971 Teilen desselben löslich. In heissem Wasser ist ihre Löslichkeit ungefähr die vierfache.

Um die Struktur der beiden Säuren festzustellen ging man von dem Gedanken aus, das Brom in den veresterten Säuren $C_6H_5CBr{:}CHCOOC_2H_5$ mittelst Behandlung mit Natriumaethylat durch die Gruppe OC_2H_5 zu ersetzen. Gelänge es dann dem entstandenen Oxyaethylester durch Schwefelsäure Alkohol zu entziehen und ihn in Benzoylessigester zu verwandeln nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ COC_2H_5 \\ CH \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \\ CH_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH,$$

[1]) Stockmeyer, Dissertation, 75.

so wäre damit die β-Stellung des Broms bewiesen. Es wurde daher zunächst eine geringe Quantität der Säure vom Schmelzpunkt 158° mit Ammoniak neutralisiert, aus der warmen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat das Silbersalz gefällt, abgesaugt und getrocknet. Das getrocknete Silbersalz wurde in Äther suspendiert und mit Jodaethyl einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nachdem das überschüssige Jodaethyl abdestilliert war, wurde der Rückstand mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther verdampft und so der Aethylester der Säure als schweres gelbliches Öl erhalten. Da man jedoch in dem Methylester der Säure einen festen Körper zu erhalten hoffte, wurde eine grössere Portion derselben angewendet und durch Behandlung ihres Silbersalzes mit Jodmethyl der Methylester dargestellt. Es ist dabei zu bemerken, dass ein grosser Überschuss von Jodmethyl anzuwenden ist, da das rückständige Jodsilber noch Silbersalz der Säure enthielt, welches bei wiederholter Behandlung mit Jodmethyl noch Methylester ergab. Schon aus der ätherischen Lösung krystallisiert der Ester in schönen Nadeln, die bei 59° schmelzen, und deren Schmelzpunkt sich bei nochmaliger Krystallisation aus Alkohol nicht änderte.

Die Brombestimmung ergab das Resultat:

0,2030 gr Substanz lieferten 0,1567 *AgBr*

berechnet: *Br* 33,19%, gefunden *Br* 32,83%.

Die alkoholische Lösung des Esters wurde nun mit der berechneten Menge Natriumaethylat (1 Teil Natrium in 10 Teilen absoluten Alkohols gelöst) behandelt, wobei jedoch der grösste Teil des Esters zersetzt wurde. Es wurde daher bei einem neuen Versuche das Natriumaethylat abgekühlt und tropfenweise unter beständigem Umschütteln zu dem Ester gegeben. Vom ausgeschiedenen Bromnatrium wurde abfiltriert, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Wasser und Äther behandelt, der letztere abgehoben, getrocknet und abdestilliert, und als Reaktionsprodukt ein Öl erhalten, welches jedoch noch etwas bromhaltig war. Letzteres wurde daher nochmals mit wenig Natriumaethylat be-

handelt und dadurch bromfrei gemacht. Das bromfreie Öl siedete unter dem verminderten atmosphärischen Druck von 13 mm bei 125°—130°. Die Analysen stimmten auf die Formel $C_6H_5COC_2H_5CHCOOCH_3$:

I) 0,2644 Substanz gaben 0,6805 CO_2
berechnet: C 69,90% 0,1475 H_2O
H 6,79%
gefunden: % C 70,19
% H 6,20

II) 0,1541 gr Substanz gaben 0,3942 CO_2
0,0909 H_2O
gefunden: % C 69,76
% H 6,45.

Der Oxyaethylester wurde hierauf mit konzentrierter Schwefelsäure (2 Teile Schwefelsäure, 1 Teil Wasser) im Überschuss unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, nach einem Tage konnte noch keine Reaktion bemerkt werden, die auf Benzoylessigester hätte schliessen lassen; darauf wurde konzentrierte Schwefelsäure (5 Teile H_2SO_4 auf 1 Teil H_2O) dazu gegeben, und nach einigen Stunden gab das auf der Schwefelsäure schwimmende Öl in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid intensiv violette Färbung (für Benzoylessigester charakteristische Reaktion).

Der in zu geringer Menge vorhandene Benzoylessigester wurde nicht isoliert. Bei längerem Stehen mit Schwefelsäure musste er sich in Acetophenon verwandeln nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCH_2COOCH_3 + H_2O = C_6H_5COCH_3 + CO_2 + CH_3OH.$$

Es wurde nun, nachdem die Benzoylessigesterreaktion nicht mehr wahrzunehmen war, das Öl von der Schwefelsäure getrennt und durch seine Eigenschaften als Acetophenon erkannt. Es hatte den charakteristischen Geruch, gab beim Erwärmen mit Phenylhydrazin eine krystallinische Verbindung, siedete unter gewöhnlichem Druck bei 200°. Die Analyse ergab:

0,1944 gr Substanz lieferten 0,5685 CO_2
berechnet % C 80·00 0,1125 H_2O
% H 6,66 gefunden: % 79,75
% H 6,43.

Von der Säure vom Schmelzpunkt 134° wurde nun gleichfalls auf dieselbe Weise der Methylester dargestellt; wobei zu bemerken, dass ihr Ammoniumsalz bedeutend schwerer in Wasser löslich ist, als das der andern Säure. Der Ester ist ein Öl, das unter dem verminderten Druck von 16 mm bei 152°—160° siedete. Die Brombestimmung ergab:

0,1921 gr Substanz gaben 0,1489 gr $AgBr$
berechnet Br 33,19 % gefunden % Br 32,98.

Der Ester wurde nun in derselben Art wie derjenige der andern Säure mit 1,3 Molekül Natriumaethylat behandelt und gab so gleich ein bromfreies Öl, das unter dem verminderten Druck von 71 mm bei 175°—178° überging. Die Analyse ergab:

0,244 gr Substanz lieferten 0,6215 gr CO_2
berechnet % C 69,9 0,146 gr H_2O
% H 6,79 gefunden % C 69,46
% H 6,64.

Der Oxyaethylester wurde nur durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure gleich in Acetophenon übergeführt, das bei 200° siedete. Die Analyse ergab:

0,2798 gr Substanz gaben 0,8169 gr CO_2
0,1737 gr H_2O
gefunden % C 79,62
% H 6,83.

Lieferten nun, wie diese chemischen Reaktionen auch die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeiten der Säuren in Bezug auf die β-Stellung des Broms dasselbe Resultat, so dürfte die Struktur der beiden Michaelschen Bromzimmtsäuren wohl endgiltig entschieden sein. —

Die Leitfähigkeiten der Glaserschen Säuren, denen nach Forell der Name α-Bromzimmtsäuren zukommt, sind von Ostwald bestimmt als

$K = 1{,}44$ für Säure vom Schmp. 130°
$K = 0{,}093$ für Säure vom Schmp. 121°.

Zu erwarten ist also, dass die β-Bromzimmtsäuren kleinere Konstanten haben müssen, da in ihnen das negative Bromatom entfernter von der negativen Karboxylgruppe steht als in den α-Säuren und sie daher schwächere Säuren sein müssen. Und diese Erwartung bestätigte sich. Es seien an dieser Stelle nur die Endresultate gegeben.

Für Säure vom Schmp. 158° wurde gefunden: $K = 0{,}035$,
für Säure vom Schmp. 134° $K = 0{,}047$.

Diese Zahlen sind von denen der α-Säuren so verschieden, dass man aus ihnen allein wohl ohne weiteres einen Schluss auf die Struktur der Säuren ziehen könnte.

Ausser den chemischen, elektrischen und krystallographischen Argumenten für die Strukturidentität der beiden β-Bromzimmtsäuren soll noch ein anderes, das der Umwandlung der Säuren ineinander beim Erhitzen, gebracht werden. Es wurden je 0,5 gr beider Säuren in geschlossenen Röhren 5 Stunden lang in einem Thermostaten einer Temperatur von 160° ausgesetzt. Beim Öffnen der Röhren zeigte diejenige mit der Säure vom Schmelzpunkt 158° geringen Druck, während ein solcher bei der andern nicht bemerkbar war. Die Säuren wurden nun in einer geringen Quantität Alkohol gelöst, mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge neutralisiert, die ausgeschiedenen Kalisalze von den gelösten durch Filtration getrennt und mit wenig Alkohol gewaschen. Die zum Lösen der Säuren und Auswaschen der Salze angewendete Menge Alkohol betrug bei Säure vom Schmelzpunkt 158° : 6,7 gr, bei der andern Säure 7,4 gr. Die alkoholische Lösung der Kalisalze wurde eingedampft, die Salze wurden getrocknet und gewogen. Es ergab sich bei Säure I) vom Schmelzpunkt 158°:

0,2872 gr schwer lösliches
0,253 gr lösliches
} Ksalz

bei Säure II) vom Schmelzpunkt 134°:

0,193 gr schwer lösliches
0,377 gr lösliches } *K*salz.

Nimmt man nun an, dass in dem Alkohol, der das lösliche Kaliumsalz enthält, sich ebensoviel von dem schwer löslichen Salz löst, als in reinem Alkohol, so sind bei Säure I) 0,083 gr vom löslichen Salz zu subtrahieren und dem unlöslichen zuzuaddieren, bei Säure II) 0,093 gr. Es ergeben sich dann folgende Zahlen:

	Kaliumsalz		Summe der *K*salze		% der umgewandelten Säure
	löslich	schwer löslich	berechn.	gefund.	
Säure I, Schmp. 158°	0,170	0,3702	0,585	0,5402	63,42
Säure II, Schmp. 134°	0,284	0,286		0,570	48,6

Der Verlust bei Säure I) rührt von geringer Zersetzung her, welche die Säure beim Erhitzen erlitt.

Die aus den schwer löslichen Kaliumsalzen gefällten Säuren schmolzen konstant bei 134°.

Ein zweiter Versuch, bei der die Säuren 10 Stunden derselben Temperatur ausgesetzt wurden, hatte völlige Zersetzung der Säuren zur Folge.

Auf absolute Genauigkeit können diese Versuche natürlich keinen Anspruch erheben; will man daher auch aus ihnen keinen Schluss daraufhin ziehen, welcher von beiden Säuren die labilere, welcher die stabilere Konfiguration zuzuschreiben ist: an eine Strukturindentität derselben ist wohl nicht mehr zu zweifeln, da sie ohne jeden, auch noch so geringen, fermentartig wirkenden Zusatz anderer chemischer Verbindungen durch blosses Erhitzen in so beträchtlichen Mengen ineinander übergehen. —

Es blieb nun noch die Frage offen, welche Säure Brom und Wasserstoff in plansymmetrischer, und welche beide Atome in centrysymmetrischer Stellung zu einander besässe.

Es konnte diese Frage einerseits durch das von Wislicenus öfters hierzu benutzte Mittel der Halogenwasserstoffentziehung durch Alkali, andererseits wiederum durch die elek-

trische Leitfähigkeit der Säuren entschieden werden. Folgende Versuche wurden angestellt: Je 1,5 gr von beiden Säuren wurden immer mit einer 10%igen wässerigen Natronlauge neutralisiert und dann die zum Neutralisieren erforderliche Menge Natronlauge nochmals zugegeben. — Die Zeitdauer und Temperatur der Einwirkung ist aus folgender Tabelle ersichtlich. — Nach vollendeter Einwirkung wurden die Säuren mit Salpetersäure gefällt, filtriert, und aus dem Filtrat wurde das Bromnatrium mit Silbernitrat als Bromsilber gefällt. Das Bromsilber wurde gewogen, die Menge des abgespaltenen Broms daraus berechnet, und hieraus wiederum die Prozente der in Phenylpropiolsäure umgewandelten Säuren. —

Aus der Tabelle geht hervor, dass während bei der Säure vom Schmelzpunkt 158° die Bromabscheidung eine Funktion der Temperatur ist, dies bei der andern Säure nicht in gleichem Masse der Fall ist, sondern dass hier die höhere Temperatur auf die Bromabscheidung relativ hindernd wirkt.

Versuch.	Temp.	Dauer	Säure	Ag Br	Br	% d. Säure in Phs. verwandelt
1	20°	60 Min.	158°	0,111	0,0472	8,92
			134°	0,4353	0,1852	35,03
2	26°	3 Stund.	158°	0,216	0,091	17,21
			134°	0,741	0,315	59,58
3	60°	10 Min.	158°	0,2834	0,1205	22,79
			134°	0,2855	0,1214	22,96
4	60°	30 Min.	158°	0,453	0,1927	36,45
			134°	0,5982	0,2545	48,14
5	85°	70 Min.	158°	0,6448	0,2743	51,88
			134°	0,6176	0,2628	49,71
6	70°	3 Stund.	158°	0,6874	0,2925	55,33
7	70°	5 Stund.	158°	0,901	0,3834	72,52

Den vier ersten Versuchen nach müsste man trotzdem der Säure vom Schmelzpunkt 134° die gegenseitige plansymmetrische Stellung von Brom und Wasserstoff zuschreiben, wenn man eben annimmt, dass die leichtere Abspaltung

von Bromwasserstoff auf der näheren Stellung beider Atome zu einander beruht. Versuch 5) scheint dem jedoch zu widersprechen. Die Temperatur, bei welcher derselbe angestellt wurde, ist immerhin noch nicht annähernd eine solche, dass an einen Platzwechsel infolge ihres Einflusses gedacht werden kann. Versuch 6) und 7) konnten leider aus Mangel an Material nicht mehr bei der Säure vom Schmelzpunkt 134° ausgeführt werden.

Die Ergebnisse der Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit sind folgende:

Säure vom Schmp. 158°:

v	μ	100 m	100 k
1024	158,8	45,1	0,036
2048	198,8	55,8	0,035
4096	237,0	67,3	0,034

$\mu_\infty = 352{,}0$

$K = 0{,}035$

Säure vom Schmp. 134°:

v	μ	100 m	100 k
1024	174,1	49,5	0,047
2048	216,0	61,4	0,048
4096	254,4	72,3	0,046

$\mu_\infty = 352{,}0$

$K = 0{,}047$

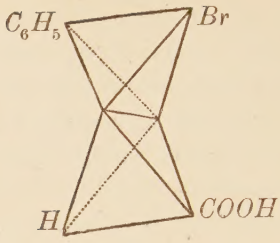
Die erstere, höher schmelzende Säure hat also eine kleinere Konstante als die letztere. Nun ist nach Ostwald[1]) Brom bedeutend negativer als Phenyl, denn er fand für:

Bromessigsäure $BrH_2CCOOH: K = 0{,}138$,

für Phenylessigsäure $C_6H_5H_2CCOOH: K = 0{,}00556$.

Man kann also den Schluss ziehen, dass bei der stärkeren β-Bromzimmtsäure das negativere Brom über Carboxyl steht, dass also der Säure vom Schmelzpunkt 134° die Konfiguration:

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. III, 178 u. 270.



zukommt.

Dieses Resultat stimmt nun nicht mit den vier ersten Versuchen über die Bromwasserstoffabspaltung mittels Alkali überein, unterstützt aber die infolge der Bildungsweise der Säuren zu machenden Voraussetzungen über die Konfigurationen derselben. Denn bei Anlagerung von Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure wäre zu erwarten, dass sich die Bromzimmtsäure mit plansymmetrischer Lage des Broms und des Wasserstoffatoms zu einander in grösserer Menge bilde. — Dass sich etwa vorübergehend zwei Moleküle Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure anlagern, und nun infolge der entstandenen einwertigen Bindung Drehung und Abspaltung erfolgt in dem Sinne, dass sich die centrisymmetrische Säure in grösserer Menge bilden sollte, ist nicht anzunehmen. Denn als Bromwasserstoff tropfenweise zu Phenylpropiolsäure gesetzt wurde, so dass letztere immer im Überschuss vorhanden war, änderte sich das Verhältnis der Ausbeuten an beiden Säuren nicht. Man erhielt wieder 75 % der höher schmelzenden Säuere (Schmp. 158°) und 25 % der anderen. — Nach ihrer Leitfähigkeit kommt ja nun der Säure vom Schmelzpunkt 158° die plansymmetrische Konfiguration zu, und diese selbe ist es auch, welche sich in der dreifach überwiegenden Menge bildet. — In folgendem ist eine Zusammenstellung der Zimmtsäuren, Chlor- und Bromzimmtsäuren nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit und den ihnen hieraus zukommenden geometrischen Konfigurationen gegeben. Die Zimmtsäure muss schwächere α-, stärkere β-Derivate geben als die Isozimmtsäure, welcher Unterschied nur bei den Mullikenschen β-Chlorzimmtsäuren nicht zu Tage tritt. Sonst zeigen die Zahlen eine schöne Übereinstimmung:

Zimmtsäure	C_6H_5CH ‖ $HCCOOH$	F 134°. $K = 0{,}00355$	Isozimmtsäure	HCC_6H_5 ‖ $HCCOOOH$	F 57°. $K = 0{,}0158$
α-Chlorzimmts.	C_6H_5CH ‖ $ClCCCOOH$	F 139°. $K = 0{,}097$	Iso-α-Chlor-zimmtsäure	HCC_6H_5 ‖ $ClCCCOOH$	F 110,5°. $K = 1{,}07$
β-Chlorzimmts.?	C_6H_5CCCl ‖ $HCCOOH$	F 132°. $K = 0{,}0275$	Iso-β-Chlor-zimmtsäure?	$ClCCC_6H_5$ ‖ $HCCOOH$	F 143°. $K = 0{,}0275$
α-Bromzimmts.	C_6H_5CH ‖ $BrCCOOH$	F 121°. $K = 0{,}093$	Iso-α-Brom-zimmtsäure	HCC_6H_5 ‖ $BrCCOOH$	F 131°. $K = 1{,}44$
β-Bromzimmts.	C_6H_5CBr ‖ $HCCOOH$	F 134°. $K = 0{,}047$	Iso-β-Brom-zimmtsäure	$BrCC_6H_5$ ‖ $HCCOOH$	F 158°. $K = 0{,}035$

Es wurden noch Reduktionsversuche mit den β-Bromzimmtsäuren angestellt. Die Säuren wurden in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub unter häufigem Umschütteln einige Tage stehen gelassen, darauf vom überschüssigen Zink abfiltriert und durch Eingiessen in Wasser gefällt. Bei der Säure vom Schmelzpunkt 139° wurde gleich gewöhnliche Zimmtsäure erhalten, die bei 130° schmolz, bei der andern Säure erhielt man zunächst eine Säure, die bei 85° zu schmelzen begann. Nach einmaliger Krystallisation aus Äther hob sich ihr Schmelzpunkt auf 115°, ohne jedoch konstant zu werden. Eine Krystallisation aus Petroläther ergab jedoch konstant bei 131° schmelzende Zimmtsäure. Zur Isozimmtsäure zu gelangen war daher auf diesem Wege nicht möglich.

So sind denn zwei Thatsachen in den Isomerieen der Zimmtsäurereihe bisher noch nicht erklärt. Es ist dies erstens die Nichtübereinstimmung der Halogenwasserstoffabspaltung durch Alkali mit den elektrischen Leitfähigkeiten bei den β-Brom- und α-Chlorzimmtsäuren. Man muss wohl annehmen, dass bei diesen Abspaltungen noch andere Verhältnisse mitwirken, da es auch unerfindlich ist, weshalb das Halogen aus der α-Stellung schwerer fortgeht als aus der β-Stellung.

Ferner harrt ihrer Erklärung die Entdeckung einer dritten Zimmtsäure, der sogenannten Allozimmtsäure durch Liebermann. Hoffentlich wird die stereochemische Theorie auch aus diesem letzten Angriff bald siegreich hervorgehen.

Druck von Hesse & Becker in Leipzig.